

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-056250
(43)Date of publication of application : 26.02.1990

(51)Int.Cl.
B01J 35/02
B01D 53/36
B01J 23/10
B01J 23/14
B01J 23/30

(21)Application number : 63-208665 (71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 23.08.1988 (72)Inventor : YOSHIMOTO MASAFUMI
NAKATSUJI TADAO
NAGANO KAZUHIKO

(54) CATALYST FOR REMOVING NITROGEN OXIDE IN EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove the nitrogen oxide in an exhaust gas by depositing catalyst components having a specific value of the enthalpy of forming oxides on a catalyst carrier having pKaS-3.3 solid acid strength.
CONSTITUTION: The carrier for the catalyst is obtd. by calcining the mixture composed of two kinds of metal oxides such as TiO2/WO3, TiO2/SnO2, TiO2/Al2 O3, and TiO2/ZrO2 at 600-900° C after or without treating the mixture with H2SO4 or heteropolyacid, etc. Such a metal oxide which attains -&triHf (Kcal/oxygen gram atom) ≥80, more preferably ≥100 enthalpy for forming the oxide is deposited at 0.1-10wt.% in terms of the oxide as an active component on the carrier for the catalyst, by which the catalyst for cleaning the exhaust gas is produced. The specific examples of the above-mentioned metal oxide includes Nb2O5, Cr2O3, ZnO, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

で得られない。排ガス温度が250℃以下の低温においては、酸性酸素等の発生が避けられず、それらが後述の腐食の原因となり、同時に触媒の細孔閉塞などの劣化をもたらすことになる。排ガス温度が、400℃以上の高温ではNH₃の酸化によるNOの生成という逆反応が次第に優勢となり、腐食性の強い低下がもたらされる。同時にこの場合には、触媒の劣化も避けられない。

そこで、本発明者は触媒の使用における上記問題を解決するために鋭意研究した結果、とりわけ400℃〜600℃の高温において好適な触媒を提供することにある。

本発明による触媒の特徴は触媒担体としてその固体酸強度が、pKa5〜3、好ましくはpKa5〜5、6となるものを使用することである。これらは種々の方法

で得られる二成分系触媒物であって、その製法の1例を示すと以下の如くである。

①2価の金属酸化物を含有する2種の金属酸化物

②1種の金属酸化物に他の金属酸化物を含有するもの

これら①、②、③いづれかで得たものをH₂SO₄、ヘテロポリ酸などで処理し、あるいは処理せずに600℃〜900℃で焼成することにより得られる。

具体的には、TiO₂/WO₃、TiO₂/SnO₂、TiO₂/Al₂O₃、TiO₂/SiO₂、SiO₂/Al₂O₃、TiO₂/ZrO₂、ZrO₂/WO₃、Al₂O₃/ZrO₂、SiO₂/ZrO₂、TiO₂/ZrO₂、TiO₂/SnO₂等である。

このようにして得られた触媒担体に対して活性成分としてその酸化物の生成エンタルピーが−ΔH_f (kcal/mol)の範囲にあるものは、本発明によれば触媒担体として用いられる。

以上範囲にあるものは、この金属酸化物によって形成される活性成分のNH₃に対する酸化力が適切にコントロールされ、NOが生成しやすくなり、反応をより向上させることが可能となると考えられる。

発明の効果
以上のように、本発明によれば触媒担体の固体酸強度と、活性成分の金属酸化物の生成エンタルピーを適切に選択することによって排ガス温度が400℃〜600℃の高温において好適な触媒を得ることができ、る。

以下に実施例と共に比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1
濃度450g/l (TiO₂/H₂SO₄)の四酸化チタン (TiCl₄) 水溶液1.1lと(TiO₂として50g)とを、濃度100

特開平2-56250(3)

この時セラミック・ファイバー基材に固持された固体成分は、基材重量の2倍であった。次にこれを硝酸セリウム水溶液中に浸し、活性成分として酸化セリウム(CeO₂)を含浸させた後、100℃で12時間乾燥させ、更に500℃で3時間焼成し窒素酸化物除去用触媒を得た。この場合浸されたCeO₂は、固体重量に対して0.1%であった。

実施例2
実施例1.において、中間乾燥物を2NH₄SO₄・1m³に懸濁する以外は実施例1.と全く同様にして窒素酸化物除去触媒を得た。

実施例3
実施例1.において、中間乾燥物を0.2N-H₂SO₄・1m³に懸濁する以外は実施例1.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例4
実施例1.において、水酸化物の乾燥品を、200g/lのヘテロポリ酸(ケイ・タンゲストレン酸 -日本無機化学工業製) 1m³中に懸濁し、1時間固持した以外は、実施例1.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例5
濃度450g/l (TiO₂、換算)の四酸化チタン水溶液111g (TiO₂として50kg)を、水で希釈し全体を1m³とし、固持しながら70℃に昇温させた。次にこれをアンモニア水を滴下し、pH6.0になるまで約1時間昇温して中和するに際し、先ずこのアンモニア水の一部に濃度30.0重量% (WO₃、換算)の正タンゲステン酸アンモニウム(AMTの前駆体) 18.5kgを配合したものを用い、次いで残りのアンモニア水を用いて、TiO₂／WO₃重量比が、90/10となるよう

特開平2-56250(4)

実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例9
濃度450g/l (TiO₂、換算)の四酸化チタン水溶液111g (TiO₂として50kg)に、濃度100g/l (Al₂O₃、換算)の酸化アルミニウム(Al₂O₃、換算)の酸化アルミニウム(Al₂O₃として117kg)を用いて全体の濃度を1.5m³に希釈し、TiO₂／Al₂O₃重量比を30/70とする以外は、実施例8.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例10
実施例9.において、濃度100g/l (Al₂O₃、換算)の酸化アルミニウム水溶液56g (Al₂O₃として5.6kg)を用いて、TiO₂／Al₂O₃重量比を90/10とする以外は、実施例8.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例11
濃度100g/l (ZrO₂、換算)のオキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl₂・8H₂O)水溶液500g (ZrO₂として50kg)を水で希釈し全体を1m³とした。次いでこれを固持下で70℃に昇温し、pHが7.0になるまで約1時間を要してアンモニア水を滴下し、水酸化ジルコニウムを滴下し、水酸化ジルコニウムを得た。次に、これらを通、水洗し、100℃で12時間乾燥した。次に、こうして得られた乾燥物に、濃度50重量% (WO₃、換算)のメタタングステン酸アンモニウム(AMT)の正タンゲステン酸アンモニウム(AMTの前駆体) 25.0kgを添加し、よく混練し、乾燥した。次に、これを800℃で3時間焼成し、ZrO₂／WO₃重量比が80/20となるような2元酸化物を得た。以下CeO₂を5.0%とする以外は、実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例13
実施例5.において、含浸する触媒活性成分を18.0とする以外は、実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例14
実施例5.において、含浸する触媒活性成分を18.0とする以外は、実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例15
実施例5.において、含浸する触媒活性成分を18.0とする以外は、実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例16
実施例5.において、含浸する触媒活性成分を18.0とする以外は、実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例17
実施例5.において、濃度30.0重量% (WO₃、換算)の正タンゲステン酸アンモニウム(AMTの前駆体) 18.5kgを配合したものを用い、次いで残りのアンモニア水を用いて、TiO₂／WO₃重量比が、90/10となるよう

分をC、r、o、とする以外は、実施例5、と全く同様にして酸素酸化物除去用触媒を得た。

比較例1

実施例5、において、含硫する触媒活性成分をV、o、とする以外は、実施例5、と全く同様にして酸素酸化物除去用触媒を得た。

比較例2

実施例5、において、含硫する触媒活性成分をMo、o、とする以外は、実施例5、と全く同様にして酸素酸化物除去用触媒を得た。

比較例3

実施例1、において、中和処理物のH、S、O、含量を省略する以外は、実施例1、と全く同様にして酸素酸化物除去用触媒を得た。

以上のようにして得たそれぞれの触媒を反応器に充填し、酸素酸化物2000ppm、アンモニア2000ppm、水蒸気10容積%、酸素2容積%、二酸化炭素12容積%、二酸化イオウ800ppm、臭素蒸気からなる混合ガスを400℃〜700℃にて、空間速度10675Hr⁻¹にては流させて上記混合ガスから酸素酸化物(NOX)を連続還元除去した。尚、酸素酸化物除去率は次式にて算定される。

酸素酸化物除去率=(触媒入口NOx濃度-触媒出口NOx濃度)/触媒入口NOx濃度×100(%)

又、各々の担体の強度と重量は、n-ブチルアミン測定法により測定した。この測定は以下のように行なった。先ず、あらかじめ重量を計量した50mlの共役付三角フラスコには試料を約1g計りとり、110℃で2時間乾燥した。乾燥後デシケーターにとり出し、冷却した後、試料重量を計量

する。次に、約10mlのベンゼンを加え試料をよく分散させる。次に、第1液に示す各々の指示薬の0.1%ベンゼン溶液を滴下し、よく攪り混ぜて一液試薬とする。翌日、N/10n-ブチルアミンを1ml加え、よく攪り混ぜた後2時間放置し、その変色を観察する。第1液に示す変色が観察されない時は、さらに1ml加え、同様の操作を繰り返し、変色が観察されるまで滴定を続ける。以上の結果を、第2液に示す。

Hammett指示薬	変色色	指示色	pKa
m-ニトロクロムベンゼン	無	黄	-13.2
p-ニトロクロムベンゼン	無	黄	-10.4
アントラキノ	無	黄	-8.2
ベンザルデヒドフェノール	無	黄	-6.8
リシンナズルアミン	黄	赤	-3.0
クリスチアルバイフェノール	黄	黄	+0.8
p-ジメチルアミノフェノール	黄	赤	+3.3
メチルレッド	黄	赤	+4.8
ニユートラムレッド	黄	赤	+6.8

表 2

	結晶のpKa (g)	結晶のpKa (g)	反応温度				
			100℃	500℃	800℃	900℃	700℃
実施例1	-13.2	116.5	80.2	80.1	85.2	77.7	
2	-5.8		80.8	82.6	82.1	81.5	
3	-3.0		80.2	80.8	80.5	70.1	
4	-10.4		80.1	82.8	84.8	77.2	
5	-13.2		80.8	83.8	85.8	82.3	
6	-8.3		82.1	84.2	84.6	82.5	
7	-5.3		82.1	82.9	80.8	70.5	
8	-10.4		83.8	84.6	84.8	81.1	
9	-8.3		80.2	80.2	85.1	70.5	
10	-3.0		82.3	83.8	80.2	71.0	
11	-13.2		81.1	82.2	86.3	83.0	
12	-5.3		82.1	82.8	82.1	70.8	
13	-13.2	152.7	80.2	82.2	84.5	83.2	
14		100.0	80.8	82.1	84.8	83.2	
15		82.6	80.8	83.8	84.8	80.2	
16		82.9	81.1	82.1	80.2	71.0	
比較例1		73.8	82.0	84.0	85.8	83.3	
2		65.0	83.1	83.8	82.6	86.1	
3	83.3	118.5	80.8	80.8	82.2	-80.8	